

⑤①

Int. Cl. 2:

C 08 L 69/00

①⑨

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 K 5/54

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 32 342 A 1

①①

Offenlegungsschrift 28 32 342

②①

Aktenzeichen:

P 28 32 342.4

②②

Anmeldetag:

22. 7. 78

④③

Offenlegungstag:

31. 1. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

—

⑤④

Bezeichnung:

Plastifizierte Polycarbonat-Zusammensetzung

⑦①

Anmelder:

General Electric Co., Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

Mark, Victor, Evansville; Wilson, Phillip Steven, Mt. Vernon;
Ind. (V.St.A.)

BEST AVAILABLE COPY

DE 28 32 342 A 1

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

2832342

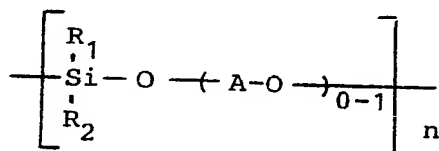
6000 Frankfurt/Main 1, 21. Juli 1978
Kaiserstraße 41 Dr. Sch/Hk
Telefon (0611) 235555
Telex: 04-16759 mapat d
Postscheck-Konto: 282420-602 Frankfurt-M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

4805-8CH-2594

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1, River Road
Schenectady, N.Y., U.S.A.

Patentansprüche

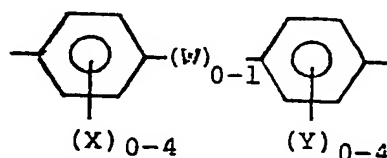
- 1) Plastifizierte Polycarbonat-Zusammensetzung aus einem hochmolekularen aromatischen Carbonatpolymeren und einer geringen Menge eines oligo-polymeren Siloxans, dadurch gekennzeichnet, daß das oligo-polymere Siloxan die folgende Formel aufweist



worin R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C_1 bis C_{30} -Alkyl, Aryl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen und substituiertem Aryl, worin die Substituenten C_1 bis C_{30} -Alkyl, Halogen, C_1 bis C_{30} -Alkoxy und Aryloxy mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen sind, R_2 die gleiche Bedeutung wie R_1 hat und zusätzlich ausgewählt sein kann aus Wasserstoff, $-CH_2-\underset{\substack{| \\ X}}{CH}-Y$, oder $\overset{O}{\parallel} -C-NH-R_1$, worin X Wasserstoff oder ein niederes Alkyl ist, Y $-CN$ oder $-COOR_1$ ist, worin R_1 die vorstehend gegebene

909885/0544

Definition besitzt; A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus der Gruppe C_1 bis C_{10} -Alkylen, C_1 bis C_{10} -substituiertem Alkylen, Arylen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen und



worin W ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend C_1 - C_{10} -Alkylen, C_1 bis C_{10} -Alkyliden, Cycloalkylen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen; Cycloalkyliden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen;

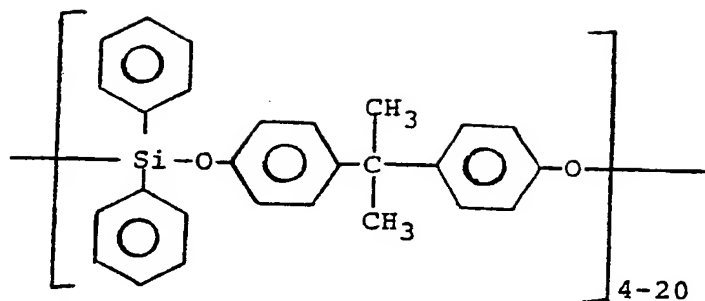
-O-, -S-, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$; X und Y unabhängig voneinander aus-

gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen und C_1 bis C_{12} -Alkyl, mit der Maßgabe, daß dann, wenn (A-O) gleich 0 ist, R_2 von Alkyl verschieden ist; n ist eine ganze Zahl von 2 bis etwa 100.

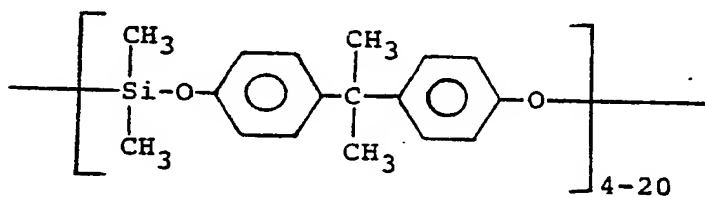
- 2) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher in einer Menge von 0,05 bis etwa 5,0 Teilen pro 100 Teile des aromatischen Carbonatpolymeren vorliegt.
- 3) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Carbonatpolymere von einem Bisphenol-A abgeleitet ist.
- 4) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Carbonatpolymere ein Copolymeres ist, welches von Bisphenol-A und Tetrabrombisphenol-A abgeleitet ist.
- 5) Zusammenstezung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher der folgenden Formel entspricht:

909885/0544

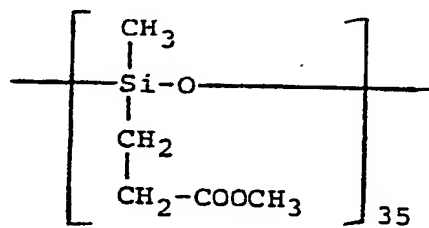
2832342



- 6) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher der folgenden Formel entspricht:



- 7) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher der folgenden Formel entspricht:



909885/0544

2832342

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

6000 Frankfurt/Main 1, 21. Juli 1978
Kaiserstraße 41 Dr. Sch/Hk
Telefon (0611) 235555
Telex: 04-16759 mapat d
Postscheck-Konto: 282420-602 Frankfurt-M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

4805-8CH-2594

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1, River Road
Schenectady, N.Y., U.S.A.

Plastifizierte Polycarbonat-Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine plastifizierte Polycarbonat-Zusammensetzung, die in Mischung ein hochmolekulares aromatisches Carbonatpolymer und eine geringe Menge eines oligopolymeren Siloxan-Weichmachers enthält.

Polycarbonatpolymere sind ausgezeichnete Formmassen, da die daraus hergestellten Produkte hohe Schlagfestigkeit, Zähigkeit, hohe Transparenz, weite Temperaturgrenzen (hohe Schlagbeständigkeit unter minus 60°C und eine thermische Beständigkeit unter Schlag gemäß der Bewertung der Underwriter Laboratories von 115°C), gute Dimensionsstabilität, hohe Fließbeständigkeit sowie elektrische Eigenschaften aufweisen, welche dieselben als einzige Träger für stromführende Teile geeignet machen.

Polycarbonate sind jedoch sehr schwierig aus Schmelzen zu verarbeiten, weil die Schmelzen derselben außerordentlich hohe Viskositäten besitzen. Versuche diese Schwierigkeiten durch Einverleibung von Materialien zu beheben, die für die Verminderung der Viskositäten von anderen Harzen bekannt sind, haben sich bei den Polycarbonaten als nicht erfolgreich erwiesen. Viele Standardmittel zur Steuerung der Viskosität scheinen geringe oder gar keine Wirkung auf die Viskosität der Polycarbonate zu be-

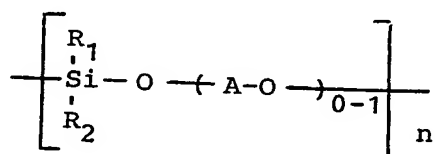
BEST AVAILABLE COPY

909885/0544

sitzen. Andere Verbindungen, von denen bekannt ist, daß sie die Viskosität von Harzen verringern, verursachen einen Abbau der Polycarbonatharze. Einige Verbindungen, die üblicherweise zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Polymeren verwendet werden, erzeugen eine Versprödung bei den Polycarbonaten, wenn sie mit denselben gemischt werden und das Harz erhöhten Temperaturen, wie sie beim Ausformen auftreten, unterworfen wird. Noch andere Materialien sind, obgleich sie für andere Kunststoffstoffe geeignete Mittel für die zufriedenstellende Modifizierung der Steifheit darstellen, zu flüchtig um in Polycarbonate einverleibt zu werden, da die Polycarbonate viel höhere Schmelzpunkte besitzen als viele andere Thermoplasten.

Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, daß durch die Zumischung einer geringen Menge eines oligopolymeren Siloxan-Weichmachers zu einem hochmolekularen aromatischen Carbonatpolymeren die erhaltene Polycarbonat-Zusammensetzung verringerte Schmelzviskosität besitzt und beim Ausformen nicht spröde wird oder abgebaut wird und so ihre charakteristische hohe Schlagfestigkeit beibehält.

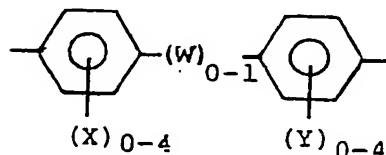
Für die praktische Durchführung der vorliegenden Erfindung ist der oligo-polymere Siloxan-Weichmacher gekennzeichnet durch die folgende Formel



worin R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C_1 bis C_{30} -Alkyl, Aryl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen und substituiertem Aryl, worin die Substituenten C_1 bis C_{30} Alkyl, Halogen, C_1 bis C_{30} Alkoxy und Aryloxy mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen sind, R_2 die gleiche Bedeutung wie R_1 besitzt und zusätzlich ausgewählt sein kann aus Wasserstoff, $-CH_2-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-Y$ oder $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-NH-R_1 \end{array}$ worin X

909885/0544

Wasserstoff oder niederes Alkyl ist, Y -CN oder -COOR₁ darstellt, worin R₁ die vorstehend gegebene Definition besitzt; A ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁ bis C₁₀-Alkylen, C₁ bis C₁₀ substituiertem Alkylen, Arylen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen und



worin W ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C₁ bis C₁₀-Alkylen, C₁ bis C₁₀-Alkyliden, Cycloalkylen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyliden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, -O-,

-S-, $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \end{smallmatrix}$, $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$; X und Y sind unabhängig voneinander ausgewählt

aus der Gruppe bestehend aus Halogen und C₁ bis C₁₂-Alkyl mit der Maßgabe, daß dann wenn (A-O) gleich 0 ist, R₂ von Alkyl verschieden ist; n ist eine ganze Zahl von 2 bis etwa 100.

Diese oligo-polymeren Siloxan-Weichmacher werden nach bekannten Verfahren aus dem entsprechenden Dichlorsilicon-Vorläufer mit der Dihydroxyverbindung in Anwesenheit von Basen hergestellt. Die Menge des bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendeten oligo-polymeren Siloxan-Weichmachers kann von 0,05 bis etwa 5,0 Teilen pro 100 Teile des aromatischen Carbonatpolymeren variieren. Vorzugsweise werden diese organischen Weichmacher in Mengen von 0,25 bis 2,0 Teilen pro 100 Teile des aromatischen Carbonatpolymeren verwendet.

Die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendeten hochmolekularen aromatischen Polycarbonate sind

Homopolymere und Copolymere sowie Mischungen derselben, welche eine grundmolare Viskositätszahl von 0,40 bis 1,0 dl/g, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C, aufweisen und die durch Reaktion eines zweiwertigen Phenols mit einem Carbonat-Vorläufer hergestellt worden sind. Typische Beispiele für die zweiwertigen Phenole, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können sind: Bisphenol-A (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-propan, 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 2,2-(3,5,3',5'-tetrachlor-4,4'-dihydroxydiphenyl)-propan, 2,2-(3,5,3',5'-tetrabrom-4,4'-dihydroxydiphenyl)-propan, (3,3'-Dichlor-4,4'-dihydroxydiphenyl)-methan. Andere zweiwertige Phenole vom Bisphenol-Typ stehen ebenfalls zur Verfügung und sind beispielsweise in den US-Patenten 2 999 835, 3 028 365 und 3 334 154 offenbart.

Es ist selbstverständlich möglich, zwei oder mehr unterschiedliche zweiwertige Phenole oder ein Copolymeres aus einem zweiwertigen Phenol mit einem Glykol oder mit hydroxy- oder säureendendem Polyester oder mit einer zweibasischen Säure, im Falle, daß ein Carbonatpolymer oder Interpolymer statt einem Homopolymer für die Verwendung bei der Herstellung der aromatischen Carbonatpolymeren der vorliegenden Erfindung gewünscht wird, zu verwenden. Ebenfalls können bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung Mischungen aus beliebigen der oben genannten Materialien verwendet werden, um das aromatische Carbonatpolymer herzustellen.

Der Carbonat-Vorläufer kann entweder ein Carbonylhalogenid oder ein Carbonatester oder ein Halogenformiat sein. Die Carbonylhalogenide, die hierbei verwendet werden können, sind: Carbonylbromid, Carbonylchlorid und Mischungen derselben. Typische Beispiele für die Carbonatester, die hierin verwendet werden können, sind: Diphenylcarbonat, Di-(halogenphenyl)-carbonate, wie Di-(chlorphenyl)-carbonat, Di-(bromphenyl)-carbonat, Di-(trichlorphenyl)-carbonat, Di-(tribromphenyl)-carbonat usw., Di-(alkyl-

phenyl)-carbonate, wie Di-(tolyl)-carbonat usw., Di-(naphthyl)-carbonat, Di-(chlornaphthyl)-carbonat, Phenyltolylcarbonat, Chlorphenylchlornaphthylcarbonat usw. oder Mischungen derselben. Die Halogenformiate, die für die Verwendung in der vorliegenden Anmeldung geeignet sind, umfassen Bis-halogenformiate von zweiwertigen Phenolen (Bischlorformiate des Hydrochinons) oder der Glykole (Bishalogenformiate des Äthylenglykols, Neopentylglykols, Polyäthylenglykols usw.). Obgleich andere brauchbare Carbonat-Vorläufer dem Fachmann ohne weiteres geläufig sind, so wird doch Carbonylchlorid, das auch als Phosgen bekannt ist, bevorzugt.

Ebenfalls umfaßt werden die polymeren Derivate eines zweiwertigen Phenols, einer Dicarbonsäure und der Kohlensäure. Dieselben sind in dem US-Patent 3 169 121 offenbart, dessen Offenbarungsgehalt durch diese Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Die aromatischen Carbonatpolymeren der vorliegenden Erfindung können durch Verwendung eines Molekulargewicht-Regulators, eines Säureakzeptors und eines Katalysators hergestellt werden. Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Molekulargewichts-Regulatoren umfassen einwertige Phenole, wie Phenol, Chroman-I,p-tert.-Butylphenol, p-Bromphenol, primäre und sekundäre Amine usw. Vorzugsweise wird Phenol als Molekulargewichts-Regulator verwendet.

Ein geeigneter Säureakzeptor kann entweder ein organischer oder ein anorganischer Säureakzeptor sein. Ein geeigneter organischer Säureakzeptor ist ein tert. Amin und umfaßt Materialien, wie Pyridin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Tributylamin usw. Der anorganische Säureakzeptor kann beispielsweise entweder ein Hydroxid, ein Carbonat, ein Bicarbonat oder ein Phosphat von einem Alkali- oder Erdalkalimetall sein.

Die Katalysatoren, die im vorliegenden Verfahren verwendbar sind, können belie-bige geeignete Katalysatoren sein, mit deren Hilfe die Polymerisation von Bisphenol-A mit Phosgen unterstützt werden kann. Geeignete Katalysatoren umfassen: tert. Amine, wie beispielsweise Triäthylamin, Tripropylamin, N,N-Dimethylanilin, quaternäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise Tetraäthylammoniumbromid, Cetyltriäthylammoniumbromid, Tetra-n-heptylammoniumjodid, Tetra-n-propylammoniumbromid, Tetramethylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetra-n-butylammoniumjodid, Benzyltrimethylammoniumchlorid und quaternäre Phosphoniumverbindungen, wie beispielsweise n-Butyltriphenylphosphoniumbromid und Methyltriphenylphosphoniumbromid.

Ebenfalls umfaßt werden verzweigte Polycarbonate, bei denen eine polyfunktionelle aromatische Verbindung mit dem zweiwertigem Phenol und dem Carbonat-Vorläufer umgesetzt worden ist, um ein thermoplastisches, willkürlich verzweigtes Polycarbonat zu ergeben.

Diese polyfunktionellen aromatischen Verbindungen enthalten wenigstens drei funktionelle Gruppen, welche die Carboxylgruppe, die Carbonsäureanhydridgruppe, die Halogenformylgruppe oder Mischungen derselben sein können. Beispiele für diese polyfunktionellen aromatischen Verbindungen, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen: Trimellitsäureanhydrid, Trimellitsäure, Trimellityltrichlorid, 4-Chlorformylphthalsäureanhydrid, Pyromellitsäure, Pyromellitsäuredianhydrid, Mellitsäure, Mellitsäureanhydrid, Trimesinsäure, Benzophenontetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäureanhydrid und dergleichen. Die bevorzugten polyfunktionellen aromatischen Verbindungen sind Trimellitsäureanhydrid oder Trimellitsäure oder ihre Halogenformylderivate.

Ebenfalls umfaßt werden Mischungen aus einem linearen Carbonat und einem verzweigten Polycarbonat.

Die erfindungsgemäße Formmasse wird durch Zusammenmischen des hochmolekularen aromatischen Polycarbonats mit dem Zusatzstoff nach herkömmlichen Verfahren hergestellt. Es ist offensichtlich, daß andere Materialien ebenfalls zusammen mit dem aromatischen Carbonatpolymeren der vorliegenden Erfindung verwendet werden können und dieselben umfassen Materialien, wie antistatische Mittel, Pigmente, thermische Stabilisatoren, UV-Licht-Stabilisatoren, verstärkende Füllstoffe und dergleichen.

Um die vorliegende Erfindung vollständiger und klarer zu beschreiben werden nachfolgend spezielle Beispiele angeführt. Diese Beispiele sollen indessen lediglich zur Erläuterung dienen und die Erfindung, wie sie hierin offenbart und beansprucht ist, in keiner Weise beschränken. In den Beispielen beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Beispiel I

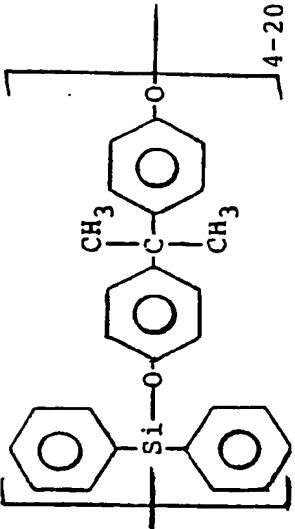
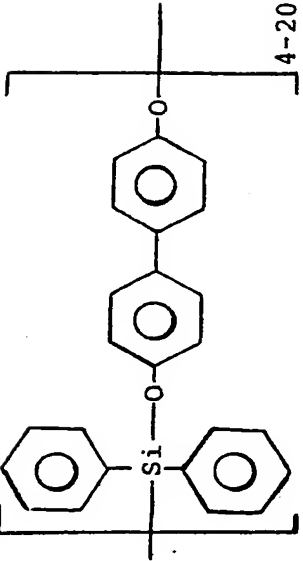
100 (einhundert) Teile eines aromatischen Poly-carbonats, welches aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan und Phosgen in Anwesenheit eines Säureakzeptors und eines Molekulargewicht-Regulators hergestellt worden war und eine grundmolare Viskositätszahl (intrinsic viscosity) von etwa 0,57 aufwies, wurde mit dem Zusatzstoff gemischt, der in der Tabelle aufgeführt ist, indem die Bestandteile in einem Laboratoriumsmischer zusammengemischt wurden. Die erhaltene Mischung wurde dann einem Extruder zugeführt, der bei etwa 265°C betrieben wurde und das Extrudat wurde zu Pellets zerkleinert.

Die Pellets wurden dann in ein Plastometer gegeben und die Fließrate des Polymeren wurde gemäß ASTM D 1238-70, Bedingung 0, gemessen. Die Schmelzfließrate ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

909885/0544

Weitehin wurden die Pellets im Spritzgußverfahren bei etwa 315°C zu Testprobestücken mit den Abmessungen 5 cm X 12,5 mm x 3,2 mm ausgeformt. Die Schlagfestigkeit dieser Proben wurde dann gemäß dem Izod-Test ASTM D 256 gemessen. Die Schlagfestigkeit ist in der Tabelle aufgeführt. Die mit Kontrollversuch bezeichnete Probe verwendete das hergestellte Polycarbonat ohne Zusatzstoff.

TABELLE

Zusatzstoff	Menge des Zusatzstoffes (Teile/100)	Schmelzfluß- rate (g/10 Min.)	Schlag- festigkeit (ft.lbs/in)
Kontrollversuch	-	10,10	15,0
	0,5	11,85	16,5
	1,0	14,09	16,5
	0,5	11,83	16,5
	1,0	12,97	16,5

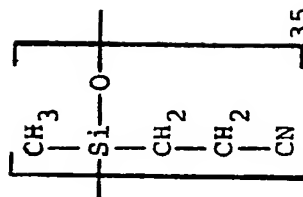
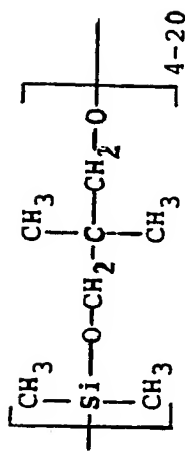
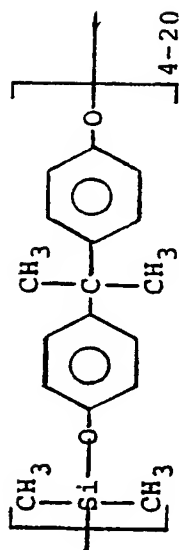
Kontrollversuch

Zusatzstoff

909885/0544

Fortsetzung der Tabelle

Zusatzstoff



Menge des Zusatzstoffes (Teile/100)	Schmelzfluß- rate (g/10 Min.)	Schlag- festigkeit (ft.lbs/in)
---	-------------------------------------	--------------------------------------

16,6

14,42

0,5

14,4

15,75

0,3

15,2

13,92

0,6

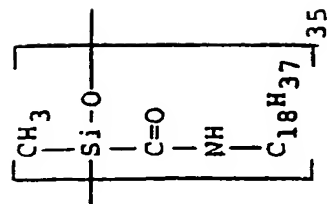
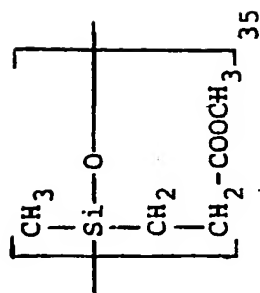
2832342

909885/0544

Zusatzstoff

Fortsetzung der Tabelle

Menge des Zusatzstoffes (Teile/100)	Schmelzfluß- rate (g/10 Min.)	Schlag- festigkeit (ft.lbs/in)
---	-------------------------------------	--------------------------------------



15,4

16,62

0,6

9,6

17,82

0,3

909885/0544

Aus den in der Tabelle aufgeführten Daten ist ersichtlich, daß dann, wenn der oligo-polymere Siloxan-Weichmacher einem hochmolekularen aromatischen Polycarbonat zugegeben wird, die erhaltene Polycarbonat-Zusammensetzung eine verringerte Schmelzviskosität besitzt, was aus der höheren Schmelzflußrate resultiert, während die Schlagfestigkeit beibehalten wird.

909885/0544

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)